

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



u.s. Equiv. 2003/0171246A1



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Dezember 2001 (13.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/94516 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C11D 3/37** (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/06312**
- (22) Internationales Anmeldedatum:
2. Juni 2001 (02.06.2001)
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (30) Angaben zur Priorität:
100 27 634.2 6. Juni 2000 (06.06.2000) **DE**
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]**; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BOECKH, Dieter [DE/DE]**; Zeppelinweg 3, 67117 Limburgerhof (DE). **NÖRENBERG, Ralf [DE/DE]**; Mainzer Str. 28, 64572 Büttelborn (DE). **HILDEBRANDT, Sören [DE/DE]**; Alte Schwegenheimer Str. 23, 67346 Speyer (DE). **MOHR, Bernhard [DE/DE]**; Obere Seegasse 12, 69124 Heidelberg (DE). **SCHÖPKE, Holger [DE/DE]**; Bannholzweg 49, 69151 Neckargemünd (DE). **LEYRER, Reinhold, J. [DE/DE]**; Wasgauring 4, 67125 Dannstadt (DE). **HUFF, Jürgen [DE/DE]**; Hagellochstr. 48, 67063 Ludwigshafen (DE).
- Veröffentlicht:
- mit internationalem Recherchenbericht
 - vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

BEST AVAILABLE COPY

(54) Title: USE OF CATIONICALLY MODIFIED, PARTICLE-SHAPED, HYDROPHOBIC POLYMERS AS ADDITION AGENTS IN TEXTILE RINSING OR CARE PRODUCTS AND AS ADDITION AGENTS IN DETERGENTS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON KATIONISCH MODIFIZIERTEN, TEILCHENFÖRMIGEN, HYDROPHOBEN POLYMEREN ALS ZUSATZ ZU SPÜL- ODER PFLEGEMITTELN FÜR TEXTILIEN UND ALS ZUSATZ ZU WASCHMITTELN

(57) Abstract: The invention relates to the use of cationically-modified, particle-shaped, hydrophobic polymers as addition agents in rinsing, care, detergent, and cleaning products. The surface of said polymers is cationically modified by means of a coating of cationic polymers and the particle size of said polymers ranges from 10 nm to 100 µm.

(57) Zusammenfassung: Verwendung von kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren, deren Oberfläche mit kationischen Polymeren kationisch modifiziert ist und deren Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt, als Zusatz

WO 01/94516 A1

Verwendung von kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren als Zusatz zu Spül- oder Pflegemitteln für Textilien und als Zusatz zu Waschmitteln

5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren als Zusatz zu Spül- oder Pflegemitteln und als Zusatz zu Waschmitteln sowie Spül-, Pflege- und Waschmittel, die die kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren enthalten.

Dispersionen von Partikeln hydrophober Polymerer, insbesondere wäßrige Dispersionen von synthetischen Polymeren und von Wachsen werden in der Technik dazu verwendet, um die Eigenschaften von Oberflächen zu modifizieren. Beispielsweise verwendet man wäßrige Dispersionen von feinteiligen hydrophoben Polymeren als Bindemittel in Papierstreichmassen für die Beschichtung von Papier oder als Anstrichmittel. Die jeweils auf ein Substrat nach gängigen Methoden, z.B. durch Rakeln, Streichen, Tränken oder Imprägnieren, aufgebrachten Dispersionen werden getrocknet. Dabei verfilmen die dispers verteilten Partikeln auf der jeweiligen Oberfläche zu einem zusammenhängenden Film.

25

Wäßrige Wasch-, Spül-, Reinigungs- und Pflegeprozesse werden dagegen üblicherweise in einer stark verdünnten Flotte durchgeführt, wobei die Inhaltsstoffe der jeweils angewendeten Formulierung nicht auf dem Substrat verbleiben, sondern vielmehr mit dem Abwasser entsorgt werden. Die Modifizierung von Oberflächen mit dispergierten hydrophoben Partikeln gelingt in den vorstehend genannten Prozessen nur in gänzlich unbefriedigendem Maße. So ist beispielsweise aus der US-A-3 580 853 eine Waschmittelformulierung bekannt, die eine wasserunlösliche feinteilige Substanz wie Biozide und bestimmte kationische Polymere enthält, die die Ablagerung und Retention der Biozide auf den Oberflächen des Waschguts erhöhen.

Aus der US-A-5 476 660 ist außerdem das Prinzip der Verwendung polymerer Retentionsmittel für kationische oder zwitterionische Dispersionen von Polystyrol oder Wachs bekannt, die in den dispergierten Teilchen einen Aktivstoff eingebettet enthalten. Diese dispergierten Teilchen werden als "Carrier Partikel" bezeichnet, weil sie auf der behandelten Oberfläche haften und dort den Aktivstoff z.B. bei der Anwendung in tensidhaltigen Formulierungen freisetzen.

Aus der US-A-3 993 830 ist bekannt, einen nicht-permanenten Finish zur Schmutzabweisung dadurch auf ein Textilgut aufzubringen, daß man das Textilgut mit einer verdünnten wäßrigen Lösung behandelt, die ein Polycarboxylatpolymer und ein wasserlösliches Salz eines mehrwertigen Metalls enthält. Als Polycarboxylatpolymer kommen vorzugsweise wasserlösliche Copolymerisate aus ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und Alkylacrylaten in Betracht. Die Mischungen werden bei der Textilwäsche im Haushalt im Spülgang der Waschmaschine eingesetzt.

10

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine weitere Methode zur Modifizierung von textilen Oberflächen zur Verfügung zu stellen.

- 15 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit der Verwendung von kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren, deren Oberfläche durch Belegung mit kationischen Polymeren kationisch modifiziert ist und deren Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt, als Zusatz zu Spül- oder Pflegemitteln für Textilien
- 20 und als Zusatz zu Waschmitteln.

- Die kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren sind beispielsweise durch Behandlung von wäßrigen Dispersionen teilchenförmiger, hydrophober Polymerer mit einer Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm mit einer wäßrigen Lösung oder Dispersion eines kationischen Polymeren erhältlich. Dies geschieht am einfachsten in der Weise, daß man eine wäßrige Dispersion von teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren mit einer Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm mit einer wäßrigen Lösung oder Dispersion eines kationischen Polymeren vereinigt. Die kationischen Polymeren werden vorzugsweise in Form von wäßrigen Lösungen eingesetzt, jedoch kann man auch wäßrige Dispersionen von kationischen Polymeren verwenden, deren dispergierte Teilchen einen mittleren Durchmesser bis zu 1 µm haben. Meistens mischt man die beiden Komponenten bei Raumtemperatur, kann jedoch das Mischen bei Temperaturen von z.B. 0° bis 100°C vornehmen, vorausgesetzt, daß die Dispersionen beim Erhitzen nicht koagulieren.
- 25
- 30
- 35

- Die Dispersionen der teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren können mit Hilfe eines anionischen Emulgators oder Schutzkolloids stabilisiert sein. Andere Dispersionen, die mit gleichem Erfolg eingesetzt werden können, sind frei von Schutzkolloiden und Emulgatoren und enthalten jedoch dafür als hydrophobe Polymere Copolymerisate, die mindestens ein anionisches Monomer einpolymerisiert enthalten. Solche Dispersionen von anionische Gruppen aufweisenden Copolymerisaten können gegebenenfalls zusätzlich einen Emulgator und/oder ein Schutzkolloid enthalten. Vorzugs-
- 40
- 45

weise kommen dabei anionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide zum Einsatz.

Bei der Behandlung der anionisch eingestellten Dispersionen der hydrophoben Polymeren mit einer wäßrigen Lösung eines kationischen Polymeren werden die ursprünglich anionisch dispergierten Teilchen umgeladen, so daß sie nach der Behandlung vorzugsweise eine kationische Ladung tragen. So haben beispielsweise kationisch modifizierte Dispersionen von teilchenförmigen hydrophoben Polymeren in 0,1 gew.-%iger wäßriger Dispersion ein Grenzflächenpotential von -5 bis +50 mV, vorzugsweise von -2 bis +25 mV, insbesondere von 0 bis +15 mV. Das Grenzflächenpotential wird bestimmt durch Messung der elektrophoretischen Beweglichkeit in verdünnter wäßriger Dispersion und den pH-Wert der vorgesehenen Anwendungsflotte.

Der pH-Wert der wäßrigen Dispersionen der kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren beträgt beispielsweise 1 bis 12 und liegt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 10, insbesondere im Bereich von 2,5 bis 8. Im Falle der Verwendung von Teilchen aus Polymeren mit einem Gehalt an über 10 Gew.-% anionischen Monomeren liegt der pH-Wert der wäßrigen Dispersionen bei 1 bis 7,5, vorzugsweise bei 2 bis 5,5, insbesondere bei 2,5 bis 5.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden hydrophoben Polymerisate sind in Wasser beim pH-Wert der Anwendung unlöslich. Sie liegen darin in Form von Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm, vorzugsweise 25 nm bis 20 µm, besonders bevorzugt 40 nm bis 2 µm und insbesondere 60 bis 800 nm vor und können aus den wäßrigen Dispersionen als Pulver gewonnen werden. Die mittlere Teilchengröße der hydrophoben Polymerisate kann z.B. unter dem Elektronenmikroskop oder mit Hilfe von Lichtstreuexperimenten bestimmt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform zeigen die erfindungsgemäß zu verwendenden Teilchen der hydrophoben Polymerisate ein pH-abhängiges Löslichkeits- und Quellungsverhalten. Bei pH-Werten unterhalb von 6,5, besonders unterhalb von 5,5 und insbesondere unterhalb von 5 sind die Teilchen wasserunlöslich und bewahren ihren partikulären Charakter bei der Dispergierung in konzentrierten sowie in verdünnten wäßrigen Medien. Carboxylgruppen enthaltende hydrophobe Polymerteilchen quellen dagegen in Wasser unter neutralen und alkalischen Bedingungen. Dieses Verhalten von anionische Gruppen aufweisenden hydrophoben Polymerisaten ist aus der Literatur bekannt, vgl. M.Siddiq et al, die in Colloid.Polymer.Sci. 277, 1172 - 1178 (1999) über das Verhalten von Partikeln

aus Methacrylsäure/Ethylacrylat-Copolymeren in wäßrigem Medium berichten.

Hydrophobe Polymerisate sind beispielsweise erhältlich durch
5 Polymerisation von Monomeren aus der Gruppe der Alkylester von C_3 - C_5 -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und einwertigen C_1 - C_{22} -Alkoholen, Hydroxyalkylester von C_3 - C_5 -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und zweiwertigen C_2 - C_4 -Alkoholen, Vinylester von gesättigten C_1 - C_{18} -Carbonsäuren, Ethylen, Propylen,
10 Isobutylen, C_4 - C_{24} - α -Olefine, Butadien, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Tetrafluorethylen, Vinylidenfluorid, Fluorethylen, Chlortrifluorethylen, Hexafluorpropen, Ester oder Amide von C_3 - C_5 -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Perfluoralkylgruppen enthaltenden Alkoholen bzw. Ami-
15 nen, Alkyl- und Vinylester von Perfluoralkylgruppen enthaltenden Carbonsäuren oder deren Mischungen. Hierbei kann es sich um Homo- oder um Copolymerisate handeln.

Beispiele für hydrophobe Copolymerisate sind Copolymerisate aus
20 Ethylacrylat und Vinylacetat, Copolymerisate aus Butylacrylat und Styrol, Copolymerisate von (Meth)Acrylsäureestern der perfluoralkylsubstituierten Alkohole der Formel $CF_3-(C_2F_4)_n-(CH_2)_m-OH$ oder $C_2F_5-(C_2F_4)_n-(CH_2)_m-OH$ ($n=1-10$, $m=0-10$) mit (Meth)Acrylsäureestern und/oder (Meth)Acrylsäure, Copolymerisate aus Ethylen und Tetra-
25 fluorethylen sowie Copolymerisate aus Butylacrylat und Vinylacetat. Die genannten Copolymeren können die Monomeren in beliebigen Verhältnissen einpolymerisiert enthalten.

Der anionische Charakter der erwähnten Polymerisate kann
30 beispielsweise dadurch erzielt werden, daß man die den Copolymeren zugrunde liegenden Monomeren in Gegenwart geringer Mengen an anionischen Monomeren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure, Vinylsulfonat und/oder Maleinsäure und gegebenenfalls in Gegenwart von
35 Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden copolymerisiert.

Der anionische Charakter der erwähnten Polymerisate kann aber auch dadurch erzielt werden, daß man die Copolymerisation in Gegenwart von anionischen Schutzkolloiden und/oder anionischen
40 Emulgatoren durchführt.

Der anionische Charakter der erwähnten Polymerisate kann aber auch dadurch erzielt werden, daß man die fertigen Polymerisate in Gegenwart von anionischen Schutzkolloiden und/oder anionischen
45 Emulgatoren emulgiert bzw. dispergiert.

Hydrophobe Polymere enthalten beispielsweise

- (a) 40 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 75 Gew.-%, mindestens eines wasserunlöslichen nichtionischen Monomeren,
- (b) 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 55 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 15 bis 40 Gew.-%, mindestens eines Carboxylgruppen enthaltenden Monomeren oder dessen Salze,
- (c) 0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-%, eines Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen enthaltenden Monomeren oder dessen Salze,
- (d) 0 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, mindestens eines wasserlöslichen nichtionischen Monomeren und
- (e) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, mindestens eines mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomers

in einpolymerisierter Form.

- 20 Polymere, die mindestens ein anionisches Monomer (b) oder (c) enthalten, können ohne zusätzliche anionische Emulgatoren oder Schutzkolloide eingesetzt werden. Polymere, die weniger als 0,5 % anionischer Monomere enthalten, werden meistens zusammen mit mindestens einem anionischen Emulgator und/oder Schutzkolloid
- 25 eingesetzt.

- Vorzugsweise eingesetzte Monomere (a) sind Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, sec.-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat,
- 30 Methylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, (Meth)Acrylsäureester der perfluoralkylsubstituierten Alkohole $\text{CF}_3-(\text{C}_2\text{F}_4)_n-(\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ oder $\text{C}_2\text{F}_5-(\text{C}_2\text{F}_4)_n-(\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ ($n=2-8$, $m=1$ oder 2), Vinylacetat, Vinylpropionat, Styrol, Ethylen, Propylen, Butylen, Isobuten, Diisobuten und Tetrafluorethylen, besonders bevorzugte Monomere (a)
 - 35 sind Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat und Vinylacetat.

- Bevorzugt eingesetzte hydrophobe Polymere enthalten weniger als 75 Gew.-% eines nichtionischen wasserunlöslichen Monomeren (a)
- 40 einpolymerisiert, dessen Homopolymere eine Glasatemperatur T_g von mehr als 60°C haben.

Vorzugsweise eingesetzte Monomere (b) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder Maleinsäurehalbester von C_1 - C_8 -Alkoholen.

Monomere der Gruppe (c) sind beispielsweise Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure sowie die Alkali- und Ammoniumsalze dieser Monomere.

5 Geeignete Monomere (d) sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylloxazolidon, Methylpolyglykolacrylate, Methylpolyglykolmethacrylate und Methylpolyglykolacrylamide. Vorzugsweise eingesetzte Monomere (d) sind Vinylpyrrolidon, Acrylamid und N-Vinylformamid.

10

Geeignete mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere (e) sind beispielsweise Acrylester, Methacrylester, Allylether oder Vinyl-
ether von mindestens zweiwertigen Alkoholen. Die OH-Gruppen der zugrundeliegenden Alkohole können dabei ganz oder teilweise
15 verethert oder verestert sein; die Vernetzer enthalten aber mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen. Beispiele sind Butandiolldiacrylat, Hexandiolldiacrylat, Trimethylolpropantri-
acrylat und Tripropylenglycoldiacrylat.

20 Weitere geeignete mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere (e) sind z.B. Allylester ungesättigter Carbonsäuren, Divinylbenzol, Methylenbisacrylamid und Divinylharnstoff.

Solche Copolymerisate können nach den bekannten Verfahren der
25 Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation der Monomeren unter Verwendung von radikalischen Polymerisationsinitiatoren hergestellt werden. Vorzugsweise werden die teilchenförmigen hydrophoben Polymerisate nach dem Verfahren der Emulsionspolymerisation in Wasser erhalten. Die Polymerisate
30 haben beispielsweise Molmassen von 1 000 bis 2 Millionen, vorzugsweise von 5 000 bis 500 000, meistens liegen die Molmassen der Polymerisate in dem Bereich von 10 000 bis 150 000.

Zur Begrenzung der Molmassen der Polymerisate können übliche Reg-
35 ler bei der Polymerisation zugesetzt werden. Beispiele für typische Regler sind Mercaptoverbindungen wie Mercaptoethanol oder Thioglycolsäure.

Außer den genannten Polymerisationsverfahren kommen auch andere
40 Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polymerteilchen in Betracht. So kann man z.B. Polymerisate durch Erniedrigung der Löslichkeit der Polymerisate in dem Lösemittel ausfällen. Eine solche Methode besteht beispielsweise darin, daß man ein saure Gruppen enthaltendes Copolymerisat in einem geeig-
45 neten mit Wasser mischbaren Lösemittel löst und so in einen Überschuß Wasser dosiert, daß der pH-Wert der Vorlage um mindestens 1 niedriger liegt als der Äquivalenz-pH-Wert des Copolymeren. Unter

Äquivalenz-pH-Wert ist der pH-Wert zu verstehen, bei dem 50% der sauren Gruppen des Copolymeren neutralisiert sind. Bei diesem Verfahren kann es erforderlich sein, ein Dispergierhilfsmittel, pH-Regulatoren und/oder Salze zuzusetzen, um stabile feinteilige Dispersionen zu erhalten.

Zur Modifizierung von erfindungsgemäß zu verwendenden feinteiligen hydrophoben Polymerisaten, die anionische Gruppen enthalten, kann man bei der Dispergierung zusätzlich andere Polymere zusetzen, die teilweise oder vollständig damit reagieren oder assoziieren und ausfallen. Solche Polymere sind beispielsweise Polysaccharide, Polyvinylalkohole und Polyacrylamide.

Teilchenförmige, hydrophobe Polymere können auch dadurch hergestellt werden, daß man eine Schmelze der hydrophoben Polymeren kontrolliert emulgiert. Hierzu wird z.B. das Polymer bzw. eine Mischung des Polymeren mit weiteren Zusätzen aufgeschmolzen und unter Einwirkung starker Scherkräfte, z.B. in einem Ultra-Turrax, so in einen Überschuß Wasser dosiert, daß der pH-Wert der Vorlage um mindestens 1 niedriger liegt als der Äquivalenz-pH-Wert des Polymeren. Dabei kann es gegebenenfalls erforderlich sein, Emulgierhilfsmittel, pH-Regulatoren und/oder Salze zuzusetzen, um stabile feinteilige Dispersionen zu erhalten. Auch bei dieser Variante der Herstellung feinteiliger Polymer-Dispersionen kann man zusätzliche Polymere wie Polysaccharide, Polyvinylalkohole oder Polyacrylamide mitverwenden, insbesondere dann, wenn das hydrophobe Polymerisat anionische Gruppen enthält.

Eine weitere Methode zur Herstellung feinteiliger hydrophober Polymerisate, die anionische Gruppen enthalten, besteht darin, daß man wäßrige, alkalische Lösungen der Polymeren vorzugsweise unter Einwirkung starker Scherkräfte mit einer Säure versetzt.

Beispiele für anionische Emulgatoren sind anionische Tenside und Seifen. Als anionische Tenside können Alkyl- und Alkenylsulfate, -sulfonate, -phosphate und -phosphonate, Alkyl- und Alkenyl-benzolsulfonate, Alkylethersulfate und -phosphate, gesättigte und ungesättigte C₁₀-C₂₅-Carbonsäuren und deren Salze verwendet werden.

40

Zusätzlich können nichtionische und/oder betainische Emulgatoren eingesetzt werden. Eine Beschreibung geeigneter Emulgatoren findet man z.B. in Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

Beispiele für anionische Schutzkolloide sind wasserlösliche anionische Polymere. Dabei können sehr unterschiedliche Polymertypen eingesetzt werden. Vorzugsweise kommen anionisch substituierte Polysaccharide und/oder wasserlösliche anionische Copolymere von

5 Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäurehalbestern, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure oder Acrylamidopropansulfonsäure mit anderen vinylischen Monomeren zum Einsatz. Geeignete anionisch substituierte Polysaccharide sind z.B. Carboxymethylcellulose, Carboxymethylstärke, oxidierte Stärke, oxidierte

10 Cellulose und andere oxidierte Polysaccharide sowie die entsprechenden Derivate der teilabgebauten Polysaccharide.

Geeignete wasserlösliche anionische Copolymere sind beispielsweise Copolymere von Acrylsäure mit Vinylacetat, Acrylsäure mit

15 Ethylen, Acrylsäure mit Acrylamid, Acrylamidopropansulfonsäure mit Acrylamid oder Acrylsäure mit Styrol.

Zusätzlich können andere nichtionische und/oder betainische Schutzkolloide eingesetzt werden. Eine Übersicht über üblicherweise eingesetzte Schutzkolloide findet sich in Houben Weyl,

20 Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 411 bis 420.

Für die Herstellung von teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren

25 verwendet man vorzugsweise anionische polymere Schutzkolloide, die zu Primärpartikeln mit anionischen Gruppen an der Partikeloberfläche führen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren sind erhältlich durch Belegung der Oberfläche der anionisch dispergierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren mit kationischen Polymeren. Als kationische Polymere können sämtliche in wäßrigen Lösemitteln lösliche oder feinteilig dispergierbare kationische synthetische

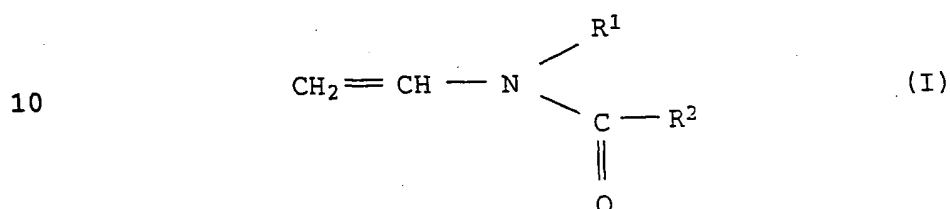
35 Polymeren verwendet werden, die Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthalten. Beispiele für solche kationische Polymere sind Vinylamineinheiten enthaltende Polymere, Vinylimidazoleinheiten enthaltende Polymere, quaternäre Vinylimidazoleinheiten enthaltende Polymere, Kondensate aus Imidazol und Epichlorhydrin, vernetzte

40 Polyamidoamine, mit Ethylenimin gepfropfte vernetzte Polyamidoamine, Polyethylenimine, alkoxylierte Polyethylenimine, vernetzte Polyethylenimine, amidierte Polyethylenimine, alkylierte Polyethylenimine, Polyamine, Amin-Epichlorhydrin-Polykondensate, alkoxylierte Polyamine, Polyallylamine, Polydimethyldiallylammoniumchloride, basische (Meth)Acrylamid- oder -estereinheiten ent-

45

haltende Polymere, basische quaternäre (Meth)Acrylamid- oder -estereinheiten enthaltende Polymere und/oder Lysinkondensate.

Zur Herstellung von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten
5 geht man beispielsweise von offenkettigen N-Vinylcarbonsäure-
amiden der Formel



15 aus, in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff und C_1 - C_6 -Alkyl stehen. Geeignete Monomere sind beispielsweise N-Vinylformamid ($\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$ in Formel I), N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinyl-
20 propionamid. Zur Herstellung der Polymerisate können die genannten Monomeren entweder allein, in Mischung untereinander oder zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren polymerisiert werden. Vorzugsweise geht man von Homo- oder Copolymerisaten des N-Vinylformamids aus. Vinylamineinheiten ent-
25 haltende Polymerisate sind beispielsweise aus US-A-4 421 602, EP-A-0 216 387 und EP-A-0 251 182 bekannt. Sie werden durch Hydrolyse von Polymerisaten, die die Monomeren der Formel I einpolymerisiert enthalten, mit Säuren, Basen oder Enzymen erhalten.

30 Als monoethylenisch ungesättigte Monomere, die mit den N-Vinylcarbonsäureamiden copolymerisiert werden, kommen alle damit copolymerisierbaren Verbindungen in Betracht. Beispiele hierfür sind Vinylester von gesättigten Carbonsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und
35 Vinylbutyrat und Vinylether wie C_1 - C_6 -Alkylvinylether, z.B. Methyl- oder Ethylvinylether. Weitere geeignete Comonomere sind ethylenisch ungesättigte C_3 - C_6 -Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Vinyllessigsäure sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetall-
40 salze, Ester, Amide und Nitrile der genannten Carbonsäuren, beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und Ethylmethacrylat.

Unter kationischen Polymeren werden auch amphotere Polymerisate
45 verstanden, die eine netto-kationische Ladung aufweisen, d.h. die Polymeren enthalten sowohl anionische als auch kationische Monomere einpolymerisiert, jedoch ist der molare Anteil der im

Polymeren enthaltenen kationischen Einheiten größer als der der anionischen Einheiten.

- Weitere geeignete Carbonsäureester leiten sich von Glykolen bzw.
- 5 Polyalkylenglykolen ab, wobei jeweils nur eine OH-Gruppe verestert ist, z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat sowie Acrylsäuremonoester von Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 10000. Weitere
- 10 geeignete Comonomere sind Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Aminoalkoholen wie beispielsweise Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropyl-
- 15 acrylat, Dimethylaminobutylacrylat und Diethylaminobutylacrylat. Die basischen Acrylate können in Form der freien Basen, der Salze mit Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure, der Salze mit organischen Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder der Sulfonsäuren oder in quaternierter
- 20 Form eingesetzt werden. Geeignete Quaternierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid.

- Weitere geeignete Comonomere sind Amide ethylenisch ungesättigter
- 25 Carbonsäuren wie Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylmono- und Diamide von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen, z.B. N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid und tert.-Butylacrylamid sowie basische
- 30 (Meth)acrylamide, wie Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Diethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Diethylaminopropylmethacrylamid.
- 35 Weiterhin sind als Comonomere geeignet N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylimidazol sowie substituierte N-Vinylimidazole, wie N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol,
- 40 N-Vinyl-2-ethylimidazol, und N-Vinylimidazoline, wie N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin und N-Vinyl-2-ethylimidazolin. N-Vinylimidazole und N-Vinylimidazoline werden außer in Form der freien Basen auch in mit Mineralsäuren oder organischen Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form eingesetzt, wobei die Quaternisierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat,
- 45 Diethylsulfat, Methylchlorid oder Benzylchlorid vorgenommen wird.

In Frage kommen auch Diallyldialkylammoniumhalogenide wie Diallyldimethylammoniumchloride.

Außerdem kommen als Comonomere Sulfogruppen enthaltende Monomere 5 wie beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze dieser Säuren oder Acrylsäure-3-sulfopropylester in Frage, wobei der Gehalt der amphoteren Copolymerisate an kationischen Einheiten den Gehalt an anionischen Einheiten übertrifft, so daß 10 die Polymeren insgesamt eine kationische Ladung haben.

Die Copolymerisate enthalten beispielsweise

- 99,99 bis 1 mol-%, vorzugsweise 99,9 bis 5 mol-%, N-Vinyl-
15 carbonsäureamide der Formel I und
- 0,01 bis 99 mol-%, vorzugsweise 0,1 bis 95 mol-%, andere damit copolymerisierbare monoethylenisch ungesättigte Monomere

20 in einpolymerisierter Form.

Um Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate herzustellen, geht man vorzugsweise von Homopolymerisaten des N-Vinylformamids oder von Copolymerisaten aus, die durch Copolymerisieren von

- 25 - N-Vinylformamid mit
- Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylnitril, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylharnstoff, Acrylsäure, N-Vinyl-
30 pyrrolidon oder C₁-C₆-Alkylvinylethern

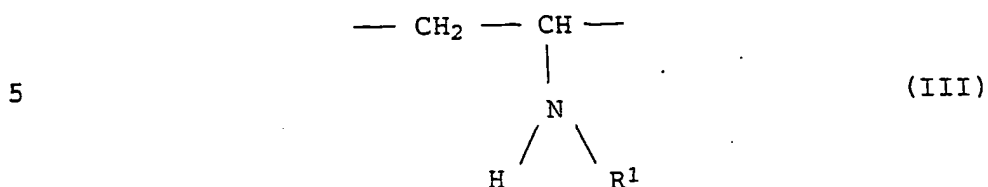
und anschließende Hydrolyse der Homo- oder der Copolymerisate unter Bildung von Vinylamineinheiten aus den einpolymerisierten N-Vinylformamideinheiten erhältlich sind, wobei der Hydrolysegrad 35 z.B. 0,1 bis 100 mol-% beträgt.

Die Hydrolyse der oben beschriebenen Polymerisate erfolgt nach bekannten Verfahren durch Einwirkung von Säuren, Basen oder Enzymen. Hierbei entstehen aus den einpolymerisierten Monomeren 40 der oben angegebenen Formel I durch Abspaltung der Gruppierung



12

wobei R² die dafür in Formel I angegebene Bedeutung hat, Polymerisate, die Vinylamineinheiten der Formel



10 enthalten, in der R¹ die in Formel I angegebene Bedeutung hat. Bei Verwendung von Säuren als Hydrolysemittel liegen die Einheiten III als Ammoniumsalz vor.

Die Homopolymerisate der N-Vinylcarbonsäureamide der Formel I und
 15 ihre Copolymerisate können zu 0,1 bis 100, vorzugsweise 70 bis 100 mol-% hydrolysiert sein. In den meisten Fällen beträgt der Hydrolysegrad der Homo- und Copolymerisate 5 bis 95 mol-%. Der Hydrolysegrad der Homopolymerisate ist gleichbedeutend mit dem Gehalt der Polymerisate an Vinylamineinheiten. Bei Copolymeri-
 20 saten, die Vinylester einpolymerisiert enthalten, kann neben der Hydrolyse der N-Vinylformamideinheiten eine Hydrolyse der Estergruppen unter Bildung von Vinylalkoholeinheiten eintreten. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn man die Hydrolyse der Copolymerisate in Gegenwart von Natronlauge durchführt. Einpoly-
 25 merisiertes Acrylnitril wird ebenfalls bei der Hydrolyse chemisch verändert. Hierbei entstehen beispielsweise Amidgruppen oder Carboxylgruppen. Die Vinylamineinheiten enthaltenden Homo- und Copolymeren können gegebenenfalls bis zu 20 mol-% an Amidin-
 30 einheiten enthalten, die z.B. durch Reaktion von Ameisensäure mit zwei benachbarten Aminogruppen oder durch intramolekulare Reaktion einer Aminogruppe mit einer benachbarten Amidgruppe z.B. von einpolymerisiertem N-Vinylformamid entstehen. Die Molmassen der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate betragen z.B. 1000 bis 10 Millionen, vorzugsweise 10 000 bis 5 Millionen (be-
 35 stimmt durch Lichtstreuung). Dieser Molmassenbereich entspricht beispielsweise K-Werten von 5 bis 300, vorzugsweise 10 bis 250 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%).

40 Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren werden vorzugsweise in salzfreier Form eingesetzt. Salzfrie wäßrige Lösungen von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten können beispielsweise aus den oben beschriebenen salzhaltigen Polymerlösungen mit Hilfe einer Ultrafiltration an geeigneten Membranen bei Trenn-
 45 grenzen von beispielsweise 1000 bis 500 000 Dalton, vorzugsweise 10 000 bis 300 000 Dalton, hergestellt werden. Auch die unten beschriebenen wäßrigen Lösungen von Amino- und/oder Ammoniumgruppen

enthaltenden anderen Polymeren können mit Hilfe einer Ultrafiltration in salzfreier Form gewonnen werden.

- Polyethylenimine werden beispielsweise durch Polymerisation von
- 5 Ethylenimin in wäßriger Lösung in Gegenwart von säureabspaltenden Verbindungen, Säuren oder Lewis-Säuren hergestellt. Polyethylenimine haben beispielsweise Molmassen bis zu 2 Millionen, vorzugsweise von 200 bis 500 000. Besonders bevorzugt werden Polyethylenimine mit Molmassen von 500 bis 100 000 eingesetzt. Außer-
- 10 dem eignen sich wasserlösliche vernetzte Polyethylenimine, die durch Reaktion von Polyethylenimin mit Vernetzern wie Epichlorhydrin oder Bischlorhydrinethern von Polyalkylenglykolen mit 2 bis 100 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten erhältlich sind. Auch amidische Polyethylenimine sind geeignet, die
- 15 beispielsweise durch Amidierung von Polyethylenimin mit C_1 - C_{22} -Monocarbonsäuren erhältlich sind. Weitere geeignete kationische Polymere sind alkylierte Polyethylenimine und alkoxylierte Polyethylenimine. Bei der Alkoxylierung verwendet man z.B. pro NH-Einheit in Polyethylenimin 1 bis 5 Ethylenoxid-
- 20 bzw. Propylenoxideinheiten.

- Geeignete Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthaltende Polymere sind außerdem Polyamidoamine, die beispielsweise durch Kondensieren von Dicarbonsäuren mit Polyaminen erhältlich sind.
- 25 Geeignete Polyamidoamine erhält man beispielsweise dadurch, daß man Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen mit Polyalkylenpolyaminen umsetzt, die 3 bis 10 basische Stickstoffatome im Molekül enthalten. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure, Maleinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure,
- 30 Korksäure, Sebacinsäure oder Terephthalsäure. Bei der Herstellung der Polyamidoamine kann man auch Mischungen von Dicarbonsäuren einsetzen, ebenso Mischungen aus mehreren Polyalkylenpolyaminen. Geeignete Polyalkylenpolyamine sind beispielsweise Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Dipropylen-
- 35 triamin, Tripropylentetramin, Dihexamethylentriamin, Aminopropylethyldiamin und Bis-aminopropylethyldiamin. Die Dicarbonsäuren und Polyalkylenpolyamine werden zur Herstellung der Polyamidoamine auf höhere Temperaturen erhitzt, z.B. auf Temperaturen in dem Bereich von 120 bis 220, vorzugsweise 130 bis 180°C. Das
- 40 bei der Kondensation entstehende Wasser wird aus dem System entfernt. Bei der Kondensation kann man gegebenenfalls auch Lactone oder Lactame von Carbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen einsetzen. Pro mol einer Dicarbonsäure verwendet man beispielsweise 0,8 bis 1,4 mol eines Polyalkylenpolyamins.

Weitere Aminogruppen enthaltende Polymere sind mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine. Sie sind aus den oben beschriebenen Polyamidoaminen durch Umsetzung mit Ethylenimin in Gegenwart von Säuren oder Lewis-Säuren wie Schwefelsäure oder Bortrifluorid-
5 etheraten bei Temperaturen von beispielsweise 80 bis 100°C erhältlich. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise in der DE-B-24 34 816 beschrieben.

Auch die gegebenenfalls vernetzten Polyamidoamine, die gegebenen-
10 falls noch zusätzlich vor der Vernetzung mit Ethylenimin gepfropft sind, kommen als kationische Polymere in Betracht. Die vernetzten, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine sind wasserlöslich und haben z.B. ein mittleres Molgewicht von 3000 bis 1 Million Dalton. Übliche Vernetzer sind z.B. Epichlorhydrin oder
15 Bischlorhydrinether von Alkylenglykolen und Polyalkylenglykolen.

Weitere Beispiele für kationische Polymere, die Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthalten, sind Polydiallyldimethylammoniumchloride. Polymerisate dieser Art sind ebenfalls bekannt.

20

Weitere geeignete kationische Polymere sind Copolymerisate aus beispielsweise 1 bis 99 mol-%, vorzugsweise 30 bis 70 mol-%, Acrylamid und/oder Methacrylamid und 99 bis 1 mol-%, vorzugsweise
25 70 bis 30 mol-% an kationischen Monomeren wie Dialkylaminoalkylacrylamid, -acrylester und/oder -methacrylamid und/oder -methacrylester. Die basischen Acrylamide und Methacrylamide liegen ebenfalls vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form vor. Als Beispiele seien genannt N-Trimethylammoniummethylacrylamidchlorid, N-Trimethylammoniummethylmethacrylamidchlorid, N-Trimethylammoniummethylmethacrylesterchlorid, N-Trimethylammoniummethylacrylesterchlorid, Trimethylammoniummethylacrylamidmethosulfat, Trimethylammoniummethylmethacrylamidmethosulfat, N-Ethyldimethylammoniummethylacrylamidethosulfat, N-Ethyldimethylammoniummethylmethacrylamidethosulfat, Trimethyl-
30 ammoniumpropylacrylamidchlorid, Trimethylammoniumpropylmethacrylamidchlorid, Trimethylammoniumpropylacrylamidmethosulfat, Trimethylammoniumpropylmethacrylamidmethosulfat und N-Ethyldimethylammoniumpropylacrylamidethosulfat. Bevorzugt ist Trimethylammoniumpropylmethacrylamidchlorid.

40

Weitere geeignete kationische Monomere für die Herstellung von (Meth)acrylamid-Polymerisaten sind Diallyldimethylammoniumhalogenide sowie basische (Meth)acrylate. Geeignet sind z.B. Copolymerisate aus 1 bis 99 mol-%, vorzugsweise 30 bis 70 mol-%, Acrylamid und/oder Methacrylamid und 99 bis 1 mol-%, vorzugsweise
45 70 bis 30 mol-%, Dialkylaminoalkylacrylaten und/oder -methacrylaten wie Copolymerisate aus Acrylamid und N,N-Dimethyl-

aminoethylacrylat oder Copolymerisate aus Acrylamid und Dimethylaminopropylacrylat. Basische Acrylate oder Methacrylate liegen vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form vor. Die Quaternisierung kann beispielsweise mit 5 Methylchlorid oder mit Dimethylsulfat erfolgen.

Als kationische Polymere, die Amino- und/oder Ammoniumgruppen aufweisen, kommen auch Polyallylamine in Betracht. Polymerisate dieser Art werden erhalten durch Homopolymerisation von Allylamin, vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form oder durch Copolymerisieren von Allylamin mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die oben als Comonomere für N-Vinylcarbonsäureamide beschrieben sind.

15 Die kationischen Polymerisate haben z.B. K-Werte von 8 bis 300, vorzugsweise 100 bis 180 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%). Bei einem pH-Wert von 4,5 haben sie beispielsweise eine Ladungsdichte von mindestens 1, vorzugsweise mindestens 4 mVal/g Polyelektrolyt.

Beispiele für bevorzugt in Betracht kommende kationische Polymere sind Polydimethyldiallylammoniumchlorid, Polyethylenimin, Vinylamineinheiten enthaltende Polymere, basische Monomere einpolymerisiert enthaltende Copolymere von Acrylamid oder Methacrylamid, Lysineinheiten enthaltende Polymere oder deren Mischungen. Beispiele für kationische Polymere sind:

Copolymere aus 50 mol-% Vinylpyrrolidon und 50 mol-% Trimethylammoniummethacrylat-Methosulfat, M_w 1000 bis 500 000,

Copolymere aus 30 mol-% Acrylamid und 70 mol-% Trimethylammoniumethylmethacrylat-Methosulfat, M_w 1000 bis 1 000 000,

35 Copolymere aus 70 mol-% Acrylamid und 30 mol-% Dimethylaminoethylmethacrylamid, M_w 1000 bis 1 000 000,

Copolymere aus 50 mol-% Hydroxyethylmethacrylat und 50 mol-% 2-Dimethylaminoethylmethacrylamid, M_w 1000 bis 500 000.

40

Weiterhin ist es auch möglich, in untergeordnetem Maße (< 10 Gew.-%) an anionischen Comonomeren einzupolymerisieren, z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure oder Alkalisalze der genannten Säuren.

45

Copolymer aus 70 mol-% Hydroxyethylmethacrylat und 30 mol-% 2-Dimethylaminoethylmethacrylamid; Copolymer aus 30 mol-% Vinylimidazol-Methochlorid, 50 % Dimethylaminoethylacrylat, 15 mol-% Acrylamid, 5 mol-% Acrylsäure,

5

Polylysine mit M_w von 250 bis 250 000, vorzugsweise 500 bis 100 000 sowie Lysin-Cokondensate mit Molmassen M_w von 250 bis 250 000, wobei man als cokondensierbare Komponente z.B. Amine, Polyamine, Ketendimere, Lactame, Alkohole, alkoxylierte Amine, 10 alkoxylierte Alkohole und/oder nichtproteinogene Aminosäuren einsetzt,

Vinylamin-Homopolymere, 1 bis 99 mol-% hydrolysierte Polyvinylformamide, Copolymerisate aus Vinylformamid und Vinylacetat,

15 Vinylalkohol, Vinylpyrrolidon oder Acrylamid mit Molmassen von 3 000 bis 500 000,

Vinylimidazol-Homopolymere, Vinylimidazol-Copolymere mit Vinylpyrrolidon, Vinylformamid, Acrylamid oder Vinylacetat mit Mol-

20 massen von 5 000 bis 500 000 sowie deren quaternäre Derivate,

Polyethylenimine, vernetzte Polyethylenimine oder amidierte Polyethylenimine mit Molmassen von 500 bis 3 000 000,

25 Amin-Epichlorhydrin-Polykondensate, die als Aminkomponente Imidazol, Piperazin, C_1 - C_8 -Alkylamine, C_1 - C_8 -Dialkylamine und/oder Dimethylaminopropylamin enthalten und die eine Molmasse von 500 bis 250 000 aufweisen,

30 basische (Meth)acrylamid- oder -estereinheiten enthaltende Polymere, basische quaternäre (Meth)acrylamid- oder -ester-einheiten enthaltende Polymere mit Molmassen von 10 000 bis 2 000 000.

35 Um anionisch dispergierte, teilchenförmige, hydrophobe Polymere kationisch zu modifizieren, kann man sie zusätzlich zu einer Behandlung mit kationischen Polymeren gegebenenfalls noch mit mehrwertigen Metallionen und/oder kationischen Tensiden behandeln. Eine Belegung der Partikel mit mehrwertigen Metallionen 40 wird erzielt, indem man beispielsweise zu einer wäßrigen Dispersion anionisch dispergierter hydrophober Polymerer eine wäßrige Lösung mindestens eines wasserlöslichen, mehrwertigen Metallsalzes zugibt oder ein wasserlösliches, mehrwertiges Metallsalz darin löst, wobei man die Modifizierung der anionisch dispergier- 45 ten hydrophoben Partikeln mit kationischen Polymeren entweder vor, gleichzeitig oder nach dieser Behandlung vornimmt. Geeignete Metallsalze sind beispielsweise die wasserlöslichen Salze von Ca,

Mg, Ba, Al, Zn, Fe, Cr oder deren Mischungen. Auch andere wasserlösliche Schwermetallsalze, die sich beispielsweise von Cu, Ni, Co und Mn ableiten, sind prinzipiell verwendbar, jedoch nicht in allen Anwendungen erwünscht. Beispiele für wasserlösliche Metallsalze sind Calciumchlorid, Calciumacetat, Magnesiumchlorid, Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid, Bariumchlorid, Zinkchlorid, Zinksulfat, Zinkacetat, Eisen-(II)-sulfat, Eisen-(III)-chlorid, Chrom-(III)-sulfat, Kupfersulfat, Nickelsulfat, Kobaltsulfat und Mangansulfat. Bevorzugt werden die wasserlöslichen Salze von Ca, Mg, Al und Zn zur Kationisierung verwendet.

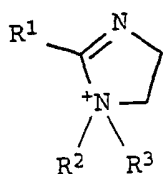
Die Umladung der anionisch dispergierten hydrophoben Polymeren gelingt auch mit kationischen Polymeren und kationischen Tensiden. Potentiell geeignet sind hierfür kationische Tenside von sehr unterschiedlicher Struktur. Eine Übersicht über eine Auswahl geeigneter kationischer Tenside ist in Ullmanns Enzyklopädie der Industriellen Chemie, Sechste Edition, 1999, Electronic Release, Kapitel "Surfactants", Chapter 8, Cationic Surfactants zu finden.

Besonders geeignete kationische Tenside sind z.B.

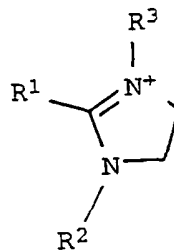
C₇-C₂₅-Alkylamine,
C₇-C₂₅-N,N-Dimethyl-N-(hydroxyalkyl)ammonium-salze,
mit Alkylierungsmitteln quaternisierte Mono- und Di-(C₇-C₂₅)-alkyldimethylammoniumverbindungen,
Esterquats wie quaternäre veresterte Mono-, Di- oder Trialkanolamine, die mit C₈-C₂₂-Carbonsäuren verestert sind,
Imidazolinquats wie 1-Alkyl-imidazoliniumsalze der allgemeinen Formeln IV oder V

30

35



(IV)



(V)

40 wobei

R¹ = C₁-C₂₅-Alkyl oder C₂-C₂₅-Alkenyl,
R² = C₁-C₄-Alkyl oder Hydroxyalkyl und
R³ = C₁-C₄-Alkyl, Hydroxyalkyl oder ein Rest R¹-CO-X-(CH₂)_n- mit
X = O oder NH und n=2 oder 3 und

wobei mindestens ein Rest $R^1 = C_7-C_{22}$ -Alkyl oder C_7-C_{22} -Alkenyl ist.

Bei vielen gewerblich technischen Anwendungen und Anwendungen im häuslichen Alltag ist die Modifizierung der Eigenschaften von Textilien mit Dispersionen von Bedeutung. Nicht immer ist es möglich, die Modifizierung der Oberflächen durch Tränk-, Sprüh- und Streichprozesse mit konzentrierten Dispersionen durchzuführen. Häufig ist es wünschenswert, die Modifizierung mit Hilfe einer Spülung des zu behandelnden textilen Materials mit einer stark verdünnten, eine aktive Substanz enthaltenden Flotte oder durch Aufsprühen einer stark verdünnten wäßrigen Formulierung auszuführen. Dabei ist es häufig wünschenswert, die Modifizierung der Oberfläche von Textilien im Zusammenhang mit einer Wäsche, Reinigung

und/oder Pflege bzw. Imprägnierung der Oberfläche zu kombinieren. Von den Textilien kommen insbesondere Baumwollgewebe und Baumwollmischgewebe in Betracht. Außerdem können Teppichböden und Möbelbezüge erfindungsgemäß behandelt werden.

Die Modifizierung der Oberflächen von textilen Materialien kann beispielsweise in einer Hydrophobierung, Soil-Release-Ausrüstung, Schmutz-abweisenden Ausrüstung, einer Verstärkung des Faserverbundes und dem Schutz vor chemischen oder mechanischen Einflüssen bzw. Beschädigungen bestehen.

Die kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren werden zur Modifizierung von Oberflächen der oben beispielhaft genannten Materialien, als Zusatz zu Spül- oder Pflegemitteln für Textilien sowie als Waschmittel verwendet. Sie können beispielsweise als alleinige aktive Komponente in wäßrigen Spül- und Pflegemitteln eingesetzt werden und bewirken je nach Zusammensetzung des Polymeren z.B. eine Erleichterung der Schmutzablösung bei einer nachfolgenden Wäsche, eine geringere Schmutzhaftung beim Gebrauch der Textilien, eine Verbesserung des Strukturerhalts von Fasern, eine Verbesserung des Form- und Strukturerhalts von Geweben, eine Hydrophobierung der Oberfläche des Waschguts sowie eine Griffverbesserung. Die Konzentration der kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren bei der Anwendung im Spül- oder Pflegebad, in der Waschmittelflotte oder dem Reinigungsbad beträgt beispielsweise 0,0002 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,0005 bis 0,25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,002 bis 0,05 Gew.-%.

Die Behandlung von Wäsche oder textilen Oberflächen erfolgt mit wäßrigen Flotten, die beispielsweise 2,5 bis 300 ppm, vorzugsweise 5 bis 200 ppm und insbesondere 10 bis 100 ppm mindestens eines kationischen Polymeren und gegebenenfalls zusätzlich bis zu 5 10 mmol/l, bevorzugt bis zu 5 mmol/l, besonders bevorzugt bis zu 3,5 mol/l, wasserlösliche Salze von mehrwertigen Metallen, insbesondere Salze von Ca, Mg oder Zn und/oder bis zu 2 mmol/l, vorzugsweise bis zu 0,75 mmol/l, wasserlösliche Al-Salze und/oder bis zu 600 ppm, vorzugsweise bis zu 300 ppm, Kationenside enthalten.

Mittel zur Behandlung von Wäsche und textilen Oberflächen können flüssig, gelförmig oder fest sein.

15 Die Mittel können beispielsweise folgende Zusammensetzung haben:

- (a) 0,05 bis 40 Gew.-% kationisch modifizierte, teilchenförmige, hydrophobe Polymere, deren Oberfläche durch Belegung mit kationischen Polymeren kationisch modifiziert ist und deren Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt,
- (b) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines kationischen Polymers und
- (c) 0 bis 80 Gew.-% mindestens eines üblichen Zusatzstoffs wie Säuren oder Basen, anorganische Builder, organische Co-builder, weitere Tenside, polymere Farbübertragungsinhibitoren, polymere Vergrauungsinhibitoren, Soil Release Polymere, Enzyme, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Wachse, Silikonöle, Lichtschutzmittel, Farbstoffe, Parfum, Lösemittel, Hydrotrope, Salze, Verdicker und/oder Alkanolamine.

30 Flüssige oder gelförmige Wäschenachbehandlungs- und Wäschepflegemittel enthalten beispielsweise

- (a) 0,1 bis 30 Gew.-% teilchenförmige, hydrophobe Polymere, die mindestens eine Gruppe von anionischen ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten, eine Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm haben und in Wasser dispergiert sind,
- (b) 0,05 bis 20 Gew.-% einer Säure wie Ameisensäure, Zitronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure oder deren Mischungen,
- (c) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines kationischen Polymeren,
- (d) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Salzes von Mg, Ca, Zn oder Al und/oder eines kationischen Tensids,
- (e) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines anderen üblichen Inhaltsstoffs wie Parfum, weitere Tenside, Silikonöl, Lichtschutzmittel, Farbstoffe, Komplexbildner, Vergrauungsinhibitor, So-

il-Release-Polyester, Farbübertragungsinhibitor, nicht-wäßriges Lösungsmittel, Hydrotrop, Verdicker und/oder Alkanolamin und

(f) Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%.

5

Die vorstehend beschriebenen Wäschennachbehandlungs- und -pflegemittel können auf Basis derselben Inhaltsstoffe auch als feste Zusammensetzungen formuliert werden. Beispiele für mögliche feste Formen sind Pulver, Granulate und Tabletten.

10

Zur Herstellung fester Zusammensetzungen kann es erforderlich sein, zusätzlich Stellmittel, Sprühmittel, Agglomerationshilfsmittel, Coatinghilfsmittel oder Bindemittel zuzusetzen. Zur Gewährleistung der Wirkung sowie eines guten Auflösungsverhaltens kann es zusätzlich erforderlich sein, auflösungsunterstützende Komponenten wie gut wasserlösliche Salze, polymere Sprengmittel oder Kombinationen aus Säuren und Hydrogencarbonat zuzugeben.

Wäschennachbehandlungs- und Wäschepflegemittel enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform als Komponente (a) 0,5 bis 25 Gew.-% teilchenförmige, hydrophobe Polymere, die 25 bis 60 Gew.-% eines mindestens eine Carbonsäuregruppe enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten, eine Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm haben und mit einem anionischen Emulgator und/oder einem anionischen Schutzkolloid in Wasser dispergiert sind.

Die Mittel dieser bevorzugten Ausführungsform sind besonders geeignet, schmutzablösungsfördernde Eigenschaften zu erzielen. Von so nachbehandeltem Waschgut werden Anschmutzungen, die in der Gebrauchsphase auftreten, im nachfolgenden Waschgang leichter entfernt.

Wäschennachbehandlungs- und Wäschepflegemittel enthalten in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform als Komponente (a) 0,5 bis 25 Gew.-% teilchenförmige, hydrophobe Polymere, die 0,1 bis 10 Gew.-% eines mindestens eine Carbonsäuregruppe enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomeren und mindestens 80 Gew.-% eines wasserunlöslichen ethylenisch ungesättigten nichtionischen Monomeren einpolymerisiert enthalten, eine Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm haben und mit einem anionischen Emulgator und/oder einem anionischen Schutzkolloid in Wasser dispergiert sind.

Die Mittel dieser bevorzugten Ausführungsform sind besonders geeignet, hydrophobierende bzw. imprägnierende Eigenschaften zu erzielen. Von so nachbehandeltem Waschgut wird Wasser in deutlich geringerem Maße aufgenommen bzw. durchgelassen.

5

Wäschennachbehandlungs- und Wäschepflegemittel enthalten in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform als Komponente (a) 0,5 bis 25 Gew.-% teilchenförmige, hydrophobe Polymere, die 10 bis 100 Gew.-% eines Fluorsubstituenten enthaltenden ethylenisch

10 ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten, eine Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm haben und mit einem anionischen Emulgator und/oder einem anionischen Schutzkolloid in Wasser dispergiert sind.

15 Die Mittel dieser bevorzugten Ausführungsform sind besonders geeignet, schmutzabweisende, insbesondere öl- und fettschmutzabweisende Eigenschaften zu erzielen. Von so nachbehandeltem Gewebe wird Öl- und Fettschmutz in geringerem Maße aufgenommen.

20 Als Säuren kommen sowohl Mineralsäuren wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder organische Säuren wie Carbonsäuren oder Sulfonsäuren in Betracht. Starke Säuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, oder Sulfonsäuren werden dabei in der Regel in teilneutralisierter Form eingesetzt.

25

Die kationische Modifizierung der teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren wird vorzugsweise vor dem Einsatz in den wäßrigen Behandlungsmitteln vorgenommen, sie kann jedoch auch bei der Herstellung der wäßrigen Behandlungsmittel bzw. der Anwendung von

30 anionisch emulgierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren mit einer Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm erfolgen, indem man z.B. wäßrige Dispersionen der in Betracht kommenden teilchenförmigen hydrophoben Polymeren mit den anderen Bestandteilen des jeweiligen Behandlungsmittels in Gegenwart von kationischen Polymeren und gegebenenfalls wasserlöslichen Salzen mehrwertiger
35 Metalle und/oder kationischer Tenside mischt.

In einer besonderen Ausführungsform kann man auch die anionischen Partikel oder diese Partikel enthaltende Formulierungen direkt
40 der Spül-, Wasch- oder Reinigungsflotte zusetzen, wenn gewährleistet ist, daß in der Flotte ausreichende Mengen an kationischen Polymeren und gegebenenfalls mehrwertigen Metallionen und/oder Kationtensiden in gelöster Form vorliegen. Beispielsweise ist es möglich, die anionischen hydrophoben Partikel oder diese Partikel
45 enthaltende Formulierungen in Flotten mit einem Gehalt an kationischen Polymeren von 2,5 bis 300 ppm und gegebenenfalls an wasserlöslichen Salzen von Ca, Mg oder Zn von über 0,5 mmol/l,

vorzugsweise über 1 mmol/l, besonders bevorzugt über 2 mmol/l, einzusetzen. Falls kationische Tenside eingesetzt werden, verwendet man sie beispielsweise in Konzentrationen von 50 bis 100 ppm, vorzugsweise 75 bis 500 ppm und insbesondere von 100 bis 5 300 ppm in der wäßrigen Flotte.

Die anionischen Partikel oder diese Partikel enthaltende Formulierungen können auch vor, nach oder zugleich mit einer kationische Polymere und gegebenenfalls Kationtenside enthaltenden 10 Formulierung zudosiert werden.

Beispiele für die Zusammensetzung typischer anionischer Dispersionen, die durch Mischen mit kationischen Polymeren und gegebenenfalls wasserlöslichen Salzen mehrwertiger Metalle und/ 15 oder kationischen Tensiden sowie anderen Komponenten zu Spül-, Pflege- und Waschmitteln verarbeitet werden können, sind die nachstehend beschriebenen Dispersionen I bis V, deren dispergierte Teilchen jeweils bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung als diskrete Partikeln mit dem angegebenen mittleren 20 Teilchendurchmesser zu beobachten sind:

Dispersion I

40 gew.-%ige wäßrige Dispersion eines Polymers aus 56 Gew.-% Ethylacrylat, 33 Gew.-% Methacrylsäure und 11 Gew.-% Acrylsäure 25 mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 288 nm. Die Dispersion enthielt 1,25 Gew.-% eines Aniontensids als Emulgator und 20 Gew.-% einer niedermolekularen Stärke als Schutzkolloid. Sie hatte einen pH-Wert von 4.

30

Dispersion II

30 gew.-%ige wäßrige Dispersion eines Polymers aus 66 Gew.-% Ethylacrylat, 4 Gew.-% Methacrylsäure, 26 Gew.-% Acrylsäure und 4 35 Gew.-% Acrylamid. Der mittlere Durchmesser der dispergierten Teilchen der Dispersion betrug 176 nm. Die Dispersion enthielt 0,8 Gew.-% eines Aniontensids als Emulgator und hatte einen pH-Wert von 4.

40 Dispersion III

30 gew.-%ige wäßrige Dispersion eines Polymers aus 50 Gew.-% Ethylacrylat und 50 Gew.-% Methacrylsäure mit einem mittleren Durchmesser der dispergierten Teilchen von 123 nm. Die Dispersion 45 enthielt 0,8 Gew.-% eines Aniontensids als Emulgator und hatte einen pH-Wert von 4.

Dispersion IV

35 gew.-%ige Dispersion eines Polymers aus 64 Gew.-% n-Butylacrylat, 33 Gew.-% Methylmethacrylat und 4 Gew.-% Acrylsäure. Der mittlere Durchmesser der dispergierten Teilchen der Dispersion betrug 80 nm. Die Dispersion enthielt 1,5 Gew.-% eines Aniontensids als Emulgator und hatte einen pH-Wert von 6.

Dispersion V

10

Anionische Fluorpolymerdispersion Nuva® FTA-4 (Clariant)

Aus den Dispersionen I bis III können typische erfindungsgemäße Formulierungen mit Soil-Release-Wirkung hergestellt werden, die beispielsweise bei der Haushaltswäsche im Nachspülgang der Waschmaschine in einer Dosierung von 0,5 bis 5 g/l, vorzugsweise 1 bis 3 g/l eingesetzt werden:

Formulierung I

20

50 Gew.-% einer der oben beschriebenen Dispersionen I bis III
1,5 Gew.-% Ameisensäure
0,5 Gew.-% Polyethylenimin der Molmasse M_w 25 000
Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%.

25

Formulierung II

50 Gew.-% einer der oben beschriebenen Dispersionen I bis III
4,5 Gew.-% Ameisensäure
30 5 Gew.-% Calciumchlorid
1,0 Gew.-% Polyethylenimin der Molmasse M_w 5 000
Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%.

Formulierung III

35

50 Gew.-% einer der oben beschriebenen Dispersionen I bis III
2 Gew.-% 2N Schwefelsäure
1,0 Gew.-% vernetztes hochmolekulares Polyethylenimin
2,0 Gew.-% Polyvinylpyralidon der Molmasse M_w 50 000
40 Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%.

Formulierung IV

50 Gew.-% einer der oben beschriebenen Dispersionen I bis III
2 Gew.-% 2N Schwefelsäure
45 0,5 Gew.-% Polyethylenimin der Molmasse M_w 25 000
5 Gew.-% eines Esterquats (Methylquat des Di-Talgfettsäureesters von Triethanolamin)

Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%.

Die Formulierungen können gegebenenfalls weitere Bestandteile wie übliche Soil-Release-Polymere für Polyester, Vergrauungsinhibitoren, Parfum, Farbstoffe, Enzyme, Hydrotrope, Lösemittel, nichtionische Tenside, Silikonöl, einen Textilweichmacher und/oder einen Verdicker enthalten.

Aus den Dispersionen IV und V können typische erfindungsgemäße Formulierungen mit imprägnierenden Wirkungen hergestellt werden, die beispielsweise bei der Haushaltswäsche im Nachspülgang der Waschmaschine in einer Dosierung von 0,5 bis 5 g/l, vorzugsweise 1 bis 3 g/l eingesetzt werden.

15 Formulierung V zur wasserabweisenden Imprägnierung

50 Gew.-% der oben beschriebenen Dispersion IV
1 Gew.-% Polyethylenimin der Molmasse M_w 25 000
5 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon der Molmasse M_w 50 000
20 Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%

Formulierung VI zur ölabweisenden Imprägnierung

50 Gew.-% der oben beschriebenen Dispersion V
25 0,2 Gew.-% Polyethylenimin der Molmasse M_w 25 000
5 Gew.-% Calciumacetat
Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%

Die Formulierungen können gegebenenfalls weitere Bestandteile wie übliche Soil-Release-Polymere für Polyester, Vergrauungsinhibitoren, Parfum, Farbstoffe, Enzyme, Hydrotrope, Lösemittel, nichtionische Tenside, Silikonöl, einen Textilweichmacher und/oder einen Verdicker enthalten.

35 Als hydrophobierender, schmutzabweisender bzw. faserverstärkender Zusatz zu Spül- oder Pflegemitteln sowie Waschmitteln kommen beispielsweise folgende wäßrige Dispersionen von Copolymerisaten in Betracht, deren dispergierte Teilchen einen mittleren Durchmesser von 10 nm bis 100 µm haben und die jeweils mit einem anionischen Dispergiermittel dispergiert sind:

Copolymerisate aus Butylacrylat und Styrol,
Copolymerisate aus Butylacrylat und Vinylacetat und
Tetrafluorethylen-Polymere.

25

Der anionische Charakter der oben genannten Dispersionen kann gegebenenfalls zusätzlich dadurch eingestellt werden, daß man die Polymeren in Gegenwart von geringen Mengen (bis zu 10 Gew.-%) an anionischen Monomeren wie Acrylsäure, Styrolsulfonsäure, Vinyl-
5 phosphonsäure oder Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure polymerisiert. Diese Dispersionen werden vorzugsweise durch Behandlung mit wasserlöslichen kationischen Polymeren kationisch modifiziert, oder man nimmt die kationische Modifizierung der Dispersionen während der Herstellung der Spül- oder Pflegemittel
10 vor. Die so erhältlichen erfindungsgemäß zu verwendenden kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren haben bei der Anwendung im Nachspülgang der Haushaltswaschmaschine eine hydrophobierende, faserverstärkende und schmutzabweisende Wirkung auf die damit behandelten Textilien.

15

Gegenstand der Erfindung ist außerdem eine feste Waschmittelformulierung, die

(a) 0,05 bis 20 Gew.-% kationisch modifizierte, teilchenförmige,
20 hydrophobe Polymere, deren Oberfläche durch Belegung mit kationischen Polymeren und gegebenenfalls zusätzlich mit mehrwertigen Metallionen und/oder kationischen Tensiden kationisch modifiziert ist und deren Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt,

25 (b) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, kationischen und/oder anionischen Tensids,

(c) 0 bis 50 Gew.-% eines anorganischen Builders,

(d) 0 bis 20 Gew.-% eines organischen Cobuilders und

(e) 0 bis 60 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe wie Stell-
30 mittel, Enzyme, Parfum, weitere Tenside, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Farbstoffe, Auflösungsverbesserer und/oder Sprengmittel

35

enthält, sowie eine flüssige oder gelförmige Waschmittelformulierung, die

(a) 0,05 bis 20 Gew.-% kationisch modifizierte, teilchenförmige,
40 hydrophobe Polymere, deren Oberfläche durch Belegung mit mindestens einem kationischen Polymer und gegebenenfalls zusätzlich mit mehrwertigen Metallionen und/oder kationischen Tensiden kationisch modifiziert ist und deren Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt,

45 (b) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, kationischen und/oder anionischen Tensids,

(c) 0 bis 20 Gew.-% eines anorganischen Builders,

- (d) 0 bis 10 Gew.-% eines organischen Cobuilders,
(e) 0 bis 20 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe wie Soda, Enzyme, Parfum, weitere Tenside, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Farbstoffe, nicht-wäßrige Lösemittel Hydrotrope, Verdicker und/oder Alkanolamine und
(f) 0 bis 90 Gew.-% Wasser

10 enthält.

Die in den verschiedenen Formulierungen genannten Tenside, Builder, Cobuilder, Komplexbildner, Lösemittel, Farbübertragungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Vergrauungsinhibitoren, Enzyme, Parfüme, Lösemittel, Verdicker, Öle, Wachse, Hydrotrope, Schaumdämpfer, Silikone, Glanzbildner und Farbstoffe können im Rahmen der üblicherweise in Spül-, Pflege-, Wasch- und Reinigungsformulierungen gebräuchlichen Einsatzstoffe kombiniert werden. Für typische Inhaltsstoffe sei verwiesen auf das Kapitel Detergents (Teil 3, Detergent Ingredients, Teil 4, Household Detergents und Teil 5, Institutional Detergents) in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronic Version 2.0.

25 Bevorzugte nichtionische Tenside sind z.B. alkoxylierte C₈-C₂₂-Alkohole wie Fettalkoholethoxylate und Oxoalkoholalkoxylate, die mit 3 bis 15 mol Ethylenoxid und gegebenenfalls zusätzlich mit 1 bis 4 mol Propylenoxid und/oder Butylenoxid alkoxyliert sind, sowie Blockpolymerisate von Ethylenoxid und Propylenoxid mit einer Molmasse von 900 bis 12 000 und einem Gewichtsverhältnis von Ethylenoxid zu Propylenoxid von 1 bis 20.

Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind C₁₃/C₁₅-Oxoalkoholethoxylate und C₁₂/C₁₄-Fettalkoholethoxylate, die mit 3 bis 11 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol oder zunächst mit 3 bis 10 mol Ethylenoxid und anschließend mit 1 bis 3 mol Propylenoxid pro mol Alkohol alkoxyliert sind.

Bevorzugte anionische Tenside sind z.B. Alkylbenzolsulfonate mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₅-Alkylgruppen, Fettalkohol- und Oxoalkoholsulfate mit C₈-C₂₂-Alkylgruppen und Fettalkohol- oder Oxoalkoholethersulfate aus C₈-C₂₂-Alkoholen, die mit 1 bis 5 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol ethoxyliert sind und an der OH-Endgruppe des Ethoxylats sulfatiert sind.

Vorzugsweise werden erfindungsgemäße Formulierungen aniontensidarm, besonders bevorzugt aniontensidfrei formuliert. Wenn Aniontenside in den Formulierungen eingesetzt werden, werden vorzugsweise Ethersulfate eingesetzt.

5

Bevorzugte Lösemittel sind Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol und Butandiol.

10

Vorzugsweise werden den Formulierungen nur geringe Mengen, besonders bevorzugt keine Lösemittel zugesetzt.

Bevorzugt Builder sind Alkalicarbonat, Phosphate, Polyphosphate, 15 Zeolithe und Silikate. Besonders bevorzugte Builder sind Zeolit A, Zeolit P, Schichtsilikate, Soda und Trinatriumpolyphosphat.

Bevorzugte Komplexbildner sind Nitrilotriessigsäure, Methyl- 20 glycoldiessigsäure und Ethylendiamintetraacetat.

Bevorzugte Cobuilder sind Acrylsäure-Homopolymere, Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymere, Polyasparaginsäure und Zitronensäure. Besonders bevorzugte Cobuilder sind Acrylsäure-Homopolymere der 25 Molmasse 1 500 bis 30 000 und Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymere mit einem Molverhältnis der Monomeren von 10:1 bis 1:2 und Molmassen von 4 000 bis 100 000.

Bevorzugte Soil-Release-Polyester sind Polyester von Terephthal- 30 säure, Ethylenglykol und Polyethylenglykol, wobei Polyethylenglykole mit Molmassen von 1 000 bis 5 000 einkondensiert sind, sowie solche Polyester, in denen Terephthalsäure zu bis zu 50 mol-% ersetzt ist durch Sulfocarbonsäuren bzw. Sulfodicarbonsäuren.

35

Bevorzugte Farbübertragungsinhibitoren sind Polyvinylpyrrolidon der Molmassen 8 000 bis 70 000, Vinylimidazol/Vinylpyrrolidon-Co- 40 polymere mit einem Molverhältnis der Monomeren von 1:10 bis 2:1 und Molmassen von 8 000 bis 70 000 sowie Poly-4-vinylpyridin-

40 N-oxide mit Molmassen von 8 000 bis 70 000.

Bevorzugte Enzyme sind Proteasen, Lipasen, Cellulasen und Amylasen.

45 Erfindungsgemäße Formulierungen können gegebenenfalls zusätzlich weitere Schutzkolloide zur Stabilisierung des dispersen Zustandes enthalten. Dies ist insbesondere bei flüssigen Formulierungen von

besonderer Bedeutung, um ein Koagulieren zu verhindern. Die Schutzkolloide können aber auch vorteilhaft festen Formulierungen zugesetzt werden, um ein Koagulieren bei der Anwendung zu verhindern.

5 Als Schutzkolloide können wasserlösliche Polymere, insbesondere wasserlösliche nichtionische Polymere eingesetzt werden. Vorzugsweise haben geeignete Schutzkolloide Molmassen von 8 000 bis 200 000, besonders bevorzugt von 5 000 bis 75 000, insbesondere
10 von 10 000 bis 50 000.

Geeignete Schutzkolloide sind z.B. Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenglykol, Blockpolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid, enzymatisch abgebaute Stärken und Polyacrylamide.

15 Mit den erfindungsgemäß zu verwendenden kationisch modifizierten Dispersionen erzielt man insbesondere auf Baumwolle und Cellulosefasern eine weitaus höhere Soil-Release-Wirkung als mit bekannten wasserlöslichen Soil-Release-Polymeren.

20 Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent.

Beispiele

25 Für die Beispiele und Vergleichsbeispiele wurde die Dispersion I verwendet.

Dispersion I

30 40 gew.-%ige wäßrige Dispersion eines Polymers aus 56 Gew.-% Ethylacrylat, 33 Gew.-% Methacrylsäure und 11 Gew.-% Acrylsäure mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 288 nm. Die Dispersion enthielt 1,25 Gew.-% eines Aniontensids als Emulgator und
35 20 Gew.-% einer niedermolekularen Stärke als Schutzkolloid. Sie hatte einen pH-Wert von 4.

Vergleichsbeispiel 1:

40 Die anionische Dispersion I wurde mit entionisiertem Wasser vom pH 4 auf einen Gehalt von 0,040 % gebracht. Ein weißes Baumwollgewebe wurde 30 min in die magnetisch gerührte Flotte gehängt. Die Extinktion der Flotte wurde mittels eines Vis-Spektrometers
45 bei 520 nm gemessen. Innerhalb von 30 min beobachtete man keine Änderung der Extinktion. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten nahezu keine Belegung der Baumwollfasern mit Dispersionsteil-

chen.

Beispiel 1

- 5 Die Dispersion I wurde mit entionisiertem Wasser vom pH 4 auf einen Gehalt an Partikeln von 10 Gew.-% gebracht. Diese Disper-
sion wurde unter Rühren mit einem Magnetrührer zum gleichen Volu-
men einer auf pH 4 eingestellten 1%igen Lösung von hochmolekula-
rem vernetztem Polyethylenimin (Molmasse 2 000 000) innerhalb
10 30 min zudosiert. Man erhielt eine über Stunden stabile Disper-
sion.

- Diese Dispersion wurde mit entionisiertem Wasser vom pH 4 auf
15 einen Gehalt von 0,040 % verdünnt. In die magnetisch gerührte
Flotte hängte man für einen Zeitraum von 30 min ein weißes Baum-
wollgewebe. Über 30 min wurde die Extinktion der Flotte mittels
eines Vis-Spektrometers bei 520 nm gemessen. Man beobachtete eine
starke Abnahme der Extinktion.

20

Beispiel 2

- Beispiel 1 wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß man als kat-
ionisches Polymer ein Copolymer von Vinylimidazol und Vinyl-
25 pyrrolidon (Monomerenverhältnis 1:1) der Molmasse 10 000 zur
Belegung der Dispersionsteilchen einsetzte.

Beispiel 3

- 30 Beispiel 1 wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß man als kat-
ionisches Polymer ein Polykondensat aus Imidazol und Epichlor-
hydrin (Molverhältnis der Komponenten 1:1) der Molmasse 12 000
zur Belegung der Dispersionsteilchen einsetzte.

35

Tabelle 1:

- Extinktion der Dispersionen gemessen bei 520 nm in einer 1 cm Kü-
vette. Die Werte geben die Extinktion der verdünnten Dispersion
40 vor Eintauchen des Baumwollgewebes und nach 30 min wieder.

Meßzeitpunkt	Vergleichs- beispiel 1	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
45 t = 0 min	1,0	0,99	0,99	1,00
t = 30 min	1,0	0,65	0,77	0,69

Der Vergleich der Beispiele 1 bis 3 mit dem Vergleichsbeispiel 1 zeigt, daß bei Belegung der Teilchen mit den kationischen Polymeren deutlich höhere Anteile der hydrophoben Partikel auf der Oberfläche des Baumwollgewebes adsorbiert werden als in Abwesenheit der kationischen Polymeren. Dieser Befund wird durch elektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigt.

Beispiele 4 bis 6 und Vergleichsbeispiele 2 bis 4

- 10 Zur Prüfung der Soil-Release-Eigenschaften von Nachspülformulierungen mit erfindungsgemäßen Partikeln wurden folgende Waschversuche durchgeführt:
- 15 Baumwollgewebe wurde mit der Dispersion I vorgewaschen. Im Vergleichsversuch 3 wurde die Dispersion in Abwesenheit von kationischem Polymer eingesetzt. In den Beispielen 4 bis 6 wurden die Dispersionspartikeln zunächst mit 10 Gew.-% der kationischen Polymeren belegt wie in den Beispielen 1 bis 3 beschrieben. Die
- 20 vorgewaschenen Gewebe wurden mit Lippenstiftmasse angeschmutzt und anschließend mit einem Vollwaschmittel (Ariel Futur) gewaschen. Zur Bewertung der Soil-Release-Wirkung wurde die Remission der angeschmutzten Gewebe vor und nach der Wäsche gemessen und daraus in bekannter Weise zusammen mit dem Remissionswert
- 25 des weißen Baumwollgewebes die Schmutzablösung in %-Soil-Release ermittelt.

Waschbedingungen:

30 Vorwäsche:

Waschgerät: Launder-O-meter
Vorwaschtemperatur: 20°C
Vorwaschzeit: 15 min

35 Hauptwäsche:

Waschtemperatur: 40°C
Waschdauer: 30 min
40 Wasserhärte: 3 mmol/l
Ca/Mg-Verhältnis: 3:1

Tabelle 2: Waschergebnisse

	Vergleichs- beispiel 2	Vergleichs- beispiel 3	Vergleichs- beispiel 4	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6
Konzentration an Parti- keln aus Dispersion I in der Vorwäsche	0	400 mg/l	0	400 mg/l	400 mg/l	400 mg/l
Kationisches Polymer	kein	kein	PEI	PEI	PVI/VP	Imidazol/ Epi
Schmutzablösende Wirkung in nachfolgender Wäsche in % Soil-Release	32	33	30	52	49	50

Die Abkürzungen in der Tabelle haben folgende Bedeutung:

PEI: Polyethylenimin

PVI/VP: Copolymerisat aus Vinylimidazol und N-Vinylpyrrolidon

Imidazol/Epi: Kondensat aus Imidazol und Epichlorhydrin

Die Ergebnisse der Waschversuche zeigen, daß weder die anionische Polymerdispersion allein noch das kationische Polymer allein eine Soil-Release-Wirkung auf die Anschmutzung besitzen. Die erfindungs- gemäß mit kationischen Polymeren belegten anionischen Polymerdispersionen zeigen dagegen eine deutli- che Verbesserung der Schmutzablösung von Baumwolle.

Beispiel 7

Die Dispersion IV wurde mit entionisiertem Wasser von pH 6 auf
5 einen Gehalt an Partikeln von 0,4 Gew.-% gebracht. Diese Disper-
sion wurde unter Rühren in 30 min zum gleichen Volumen einer auf
pH 6 eingestellten 0,02 gew.-%igen Lösung von Polyethylenimin der
Molmasse M_w 25 000 zudosiert. Man erhielt eine stabile Dispersion.

10 Beispiel 8

Zur Prüfung der wasserabweisenden Eigenschaften von Baumwollgewe-
ben, die mit erfindungsgemäßen Nachspülformulierungen erzielt
wurden, wurden Waschversuche im Launder-O-meter durchgeführt.
15 Baumwollgewebe wurde mit handelsüblichem Waschmittel gewaschen
und in der Nachspülung mit der kationisch modifizierten Disper-
sion aus Beispiel 7 nachgespült. Im Vergleichsversuch 5 wurde im
Nachspülbad keine Dispersion zugesetzt. Im Vergleichsversuch 6
wurde die nicht kationisch modifizierte Dispersion IV zugesetzt.
20 Die nachgespülten Gewebe wurden geschleudert, getrocknet und ge-
bügelt. Zur Prüfung der wasserabweisenden Wirkung wurden die
Gewebe flach über die Öffnung eines Becherglases mit 5 cm Durch-
messer gelegt. Dann wurde zentral ein Tropfen Wasser aufgebracht.
Es wurde die Zeit bestimmt, bis der Tropfen vollständig in das
25 Gewebe eingedrungen war.

Waschbedingungen:

Hauptwäsche:

30

Waschmittel: Ariel Futur
Waschmitteldosierung: 3,5 g/l
Waschdauer: 30 min
Waschtemperatur: 40°C
35 Wasserhärte: 3 mmol/l
Ca/Mg-Verhältnis: 3:1

Nachspülung:

40 Nachspültemperatur: 20°C
Nachspüldauer: 15 min
pH-Wert: 6
Flottenverhältnis: 12,5

Tabelle 3: Waschergebnisse

	Vergleichs- beispiel 5	Vergleichs- beispiel 5	Beispiel 8
5	Dosierung der Dispersion aus Beispiel 7 im Nach- spülgang	-	400 ppm
	Dosierung der Disper- sion IV im Nachspülgang	-	400 ppm
10	Eindringzeit für den Wassertropfen	3 sec	12 sec
			350 sec

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verwendung von kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren, deren Oberfläche durch Belegung mit kationischen Polymeren kationisch modifiziert ist und deren Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt, als Zusatz zu Spül- oder Pflegemitteln für Textilien und als Zusatz zu Waschmitteln.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren durch Behandlung von wäßrigen Dispersionen teilchenförmiger, hydrophober Polymerer mit einer Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm mit einer wäßrigen Lösung oder Dispersion von kationischen Polymeren erhältlich sind.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen der teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren mit Hilfe eines anionischen Emulgators und/oder anionischen Schutzkolloids stabilisiert sind.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophoben Polymeren mindestens ein anionisches Monomer einpolymerisiert enthalten.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die kationisch modifizierten Dispersionen von teilchenförmigen hydrophoben Polymeren in 0,1 gew.-%iger wäßriger Dispersion ein Grenzflächenpotential von -5 bis +50 mV besitzen.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der wäßrigen Dispersionen der kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren 2 bis 12 beträgt.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren bei der Anwendung in einem Spül- oder Pflegebad oder in der Waschmittelflotte 0,0002 bis 1,0 Gew.-% beträgt.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren bei der Anwendung in

einem Spül- oder Pflegebad oder in der Waschmittelflotte
0,002 bis 0,05 Gew.-% beträgt.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekenn-
5 zeichnet, daß man als kationische Polymere Vinylamineinheiten
enthaltende Polymere, Vinylimidazoleinheiten enthaltende Po-
lymere, quaternäre Vinylimidazoleinheiten enthaltende Poly-
mere, Kondensate aus Imidazol und Epichlorhydrin, vernetzte
Polyamidoamine, mit Ethylenimin gepfropfte vernetzte Polyami-
10 doamine, Polyethylenimine, alkoxylierte Polyethylenimine,
vernetzte Polyethylenimine, amidierte Polyethylenimine, alky-
lierte Polyethylenimine, Polyamine, Amin-Epichlorhydrin-Poly-
kondensate, alkoxylierte Polyamine, Polyallylamine, Polydime-
thyldiallylammoniumchloride, basische (Meth)Acrylamid- oder
15 -estereinheiten enthaltende Polymere, basische quaternäre
(Meth)Acrylamid- oder -estereinheiten enthaltende Polymere
und/oder Lysinkondensate einsetzt.
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekenn-
20 zeichnet, daß die kationisch modifizierten, teilchenförmigen,
hydrophoben Polymeren zusätzlich durch Belegung mit mehrwer-
tigen Metallionen und/oder kationischen Tensiden kationisch
modifiziert sind.
- 25 11. Mittel zur Behandlung von Wäsche und textilen Oberflächen,
dadurch gekennzeichnet, daß es
- (a) 0,05 bis 40 Gew.-% kationisch modifizierte, teilchenför-
30 mige, hydrophobe Polymere, deren Oberfläche durch Bele-
gung mit kationischen Polymeren kationisch modifiziert
ist und deren Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt,
- (b) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines kationischen Polymers
und
35
- (c) 0 bis 80 Gew.-% mindestens eines üblichen Zusatzstoffs
wie Säuren oder Basen, anorganische Builder, organische
Cobuilder, Tenside, polymere Farbübertragungsinhibitoren,
polymere Vergrauungsinhibitoren, Soil Release Polymere,
40 Enzyme, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Wachse,
Silikonöle, Lichtschutzmittel, Farbstoffe, Parfum, Löse-
mittel, Hydrotrope, Salze, Verdicker und/oder Alkanola-
mine
- 45 enthält.

12. Flüssige oder gelförmige Wäschenachbehandlungs- und Wäschepflegemittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie

- 5 (a) 0,1 bis 30 Gew.-% teilchenförmige, hydrophobe Polymere, die mindestens eine Gruppe von anionischen ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten, eine Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm haben und in Wasser dispergiert sind,
- 10 (b) 0,05 bis 20 Gew.-% einer Säure,
- (c) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines kationischen Polymers,
- 15 (d) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Salzes von Mg, Ca, Zn oder Al und/oder eines kationischen Tensids,
- 20 (e) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines anderen üblichen Inhaltsstoffs wie Parfum, weitere Tenside, Silikonöl, Lichtschutzmittel, Farbstoffe, Komplexbildner, Vergrauungsinhibitor, Soil-Release-Polyester, Farbübertragungsinhibitor, nicht-wäßriges Lösemittel, Hydrotrop, Verdicker und/oder Alkanolamin und
- 25 (f) Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%

enthalten.

30 13. Wäschenachbehandlungs- und Wäschepflegemittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (a) 0,5 bis 25 Gew.-% teilchenförmige, hydrophobe Polymere, die 25 bis 60 Gew.-% eines mindestens eine Carbonsäuregruppe enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten, eine Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm haben und

35 mit einem anionischen Emulgator und/oder einem anionischen Schutzkolloid in Wasser dispergiert sind, enthalten.

40 14. Wäschenachbehandlungs- und Wäschepflegemittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (a) 0,5 bis 25 Gew.-% teilchenförmige, hydrophobe Polymere, die 0,1 bis 10 Gew.-% eines mindestens eine Carbonsäuregruppe enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomeren und mindestens 80 Gew.-% eines wasserunlöslichen ethylenisch ungesättigten nichtionischen Monomeren einpolymerisiert enthalten, eine

45 Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm haben und mit einem anio-

nischen Emulgator und/oder einem anionischen Schutzkolloid in Wasser dispergiert sind, enthalten.

15. Wäschennachbehandlungs- und Wäschepflegemittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (a) 0,5 bis 25 Gew.-% teilchenförmige, hydrophobe Polymere, die 10 bis 100 Gew.-% eines Fluorsubstituenten enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten, eine Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm haben und mit einem anionischen Emulgator und/oder einem anionischen Schutzkolloid in Wasser dispergiert sind, enthalten.
16. Feste Waschmittelformulierung, dadurch gekennzeichnet, daß sie
- (a) 0,05 bis 20 Gew.-% kationisch modifizierte, teilchenförmige, hydrophobe Polymere, deren Oberfläche durch Beladung mit kationischen Polymeren und gegebenenfalls zusätzlich mit mehrwertigen Metallionen und/oder kationischen Tensiden kationisch modifiziert ist und deren Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt,
- (b) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, kationischen und/oder anionischen Tensids,
- (c) 0 bis 50 Gew.-% eines anorganischen Builders,
- (d) 0 bis 10 Gew.-% eines organischen Cobuilders und
- (e) 0 bis 60 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe wie Stellmittel, Enzyme, Parfum, weitere Tenside, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Farbstoffe, Auflösungsverbesserer und/oder Sprengmittel
- enthält.
17. Flüssige oder gelförmige Waschmittelformulierung, dadurch gekennzeichnet, daß sie
- (a) 0,05 bis 20 Gew.-% kationisch modifizierte, teilchenförmige, hydrophobe Polymere, deren Oberfläche durch Beladung mit mindestens einem kationischen Polymer und gegebenenfalls zusätzlich mit mehrwertigen Metallionen und/

38

oder kationischen Tensiden kationisch modifiziert ist und deren Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt,

- 5 (b) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, kationischen und/oder anionischen Tensids,
- (c) 0 bis 20 Gew.-% eines anorganischen Builders,
- 10 (d) 0 bis 10 Gew.-% eines organischen Cobuilders,
- (e) 0 bis 10 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe wie Soda, Enzyme, Parfum, weitere Tenside, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Farbstoffe, 15 nicht-wäßrige Lösemittel, Hydrotrope, Verdicker und/oder Alkanolamine und
- (f) 0 bis 90 Gew.-% Wasser
- 20 enthält.
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int l tional Application No

PCT/EP 01/06312

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D3/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 746 455 A (MATSUDA KOICHI ET AL) 24 May 1988 (1988-05-24) column 2, line 20 -column 3, line 31; claim 1; examples	1-9, 11, 17
A	DE 43 23 638 A (HENKEL KGAA) 19 January 1995 (1995-01-19) claims	1-9
A	EP 0 372 427 A (KAO CORP) 13 June 1990 (1990-06-13) page 4, line 6 - line 38; claim 1	1, 11-17
A	US 3 580 853 A (PARRAN JOHN J JR) 25 May 1971 (1971-05-25) claims; examples	1, 11-17

-/--



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 September 2001

Date of mailing of the international search report

02/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040 Tx. 31 651 edo nl.

Authorized officer

Ernst & Young

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int lonal Application No

PCT/EP 01/06312

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 00 56848 A (GORDON NEIL JAMES ;ZHANG SHULIN (US); LITTIG JANET SUE (US); PROCT) 28 September 2000 (2000-09-28) claims; tables 1-3 -----	1,11-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/06312

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4746455	A	24-05-1988	JP 63258997 A	26-10-1988
			JP 63260993 A	27-10-1988
			JP 1617868 C	12-09-1991
			JP 2046640 B	16-10-1990
			JP 63008492 A	14-01-1988
			JP 1743481 C	15-03-1993
			JP 4033318 B	02-06-1992
			JP 63089596 A	20-04-1988
			JP 1824883 C	10-02-1994
			JP 3080836 B	26-12-1991
			JP 63113100 A	18-05-1988
			CA 1296593 A1	03-03-1992
			DE 3789786 D1	16-06-1994
			DE 3789786 T2	05-01-1995
			EP 0251188 A2	07-01-1988
			ES 2056052 T3	01-10-1994
			HK 47995 A	07-04-1995
DE 4323638	A	19-01-1995	DE 4323638 A1	19-01-1995
			WO 9502674 A1	26-01-1995
EP 0372427	A	13-06-1990	JP 1905530 C	24-02-1995
			JP 2151693 A	11-06-1990
			JP 6033415 B	02-05-1994
			EP 0372427 A2	13-06-1990
			SG 46194 A1	20-02-1998
			US 5538663 A	23-07-1996
US 3580853	A	25-05-1971	AT 310905 B	15-09-1973
			BE 721384 A	25-03-1969
			CH 531041 A	30-11-1972
			DE 1792618 A1	25-11-1971
			FR 1588952 A	16-03-1970
			GB 1195158 A	17-06-1970
			IT 1046452 B	30-06-1980
			NL 6813826 A	31-03-1969
			SE 353738 B	12-02-1973
			US 3723325 A	27-03-1973
			US 3753916 A	21-08-1973
			US 3761417 A	25-09-1973
			US 3761418 A	25-09-1973
WO 0056848	A	28-09-2000	AU 3923400 A	09-10-2000
			AU 3923500 A	09-10-2000
			WO 0056848 A1	28-09-2000
			WO 0056849 A1	28-09-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06312

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C11D3/37

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 746 455 A (MATSUDA KOICHI ET AL) 24. Mai 1988 (1988-05-24) Spalte 2, Zeile 20 - Spalte 3, Zeile 31; Anspruch 1; Beispiele ---	1-9, 11, 17
A	DE 43 23 638 A (HENKEL KGAA) 19. Januar 1995 (1995-01-19) Ansprüche ---	1-9
A	EP 0 372 427 A (KAO CORP) 13. Juni 1990 (1990-06-13) Seite 4, Zeile 6 - Zeile 38; Anspruch 1 ---	1, 11-17
A	US 3 580 853 A (PARRAN JOHN J JR) 25. Mai 1971 (1971-05-25) Ansprüche; Beispiele ---	1, 11-17
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- * A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- * T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- * X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- * Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- * Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. September 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/10/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (31) 78 638 2000 Telex 31 651 epo nl

Bevollmächtigter Bediensteter

Christoph A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int tionales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06312

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, A	WO 00 56848 A (GORDON NEIL JAMES ;ZHANG SHULIN (US); LITTIG JANET SUE (US); PROCT) 28. September 2000 (2000-09-28) Ansprüche; Tabellen 1-3 -----	1,11-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06312

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4746455 A	24-05-1988	JP 63258997 A	26-10-1988
		JP 63260993 A	27-10-1988
		JP 1617868 C	12-09-1991
		JP 2046640 B	16-10-1990
		JP 63008492 A	14-01-1988
		JP 1743481 C	15-03-1993
		JP 4033318 B	02-06-1992
		JP 63089596 A	20-04-1988
		JP 1824883 C	10-02-1994
		JP 3080836 B	26-12-1991
		JP 63113100 A	18-05-1988
		CA 1296593 A1	03-03-1992
		DE 3789786 D1	16-06-1994
		DE 3789786 T2	05-01-1995
		EP 0251188 A2	07-01-1988
		ES 2056052 T3	01-10-1994
		HK 47995 A	07-04-1995
DE 4323638 A	19-01-1995	DE 4323638 A1	19-01-1995
		WO 9502674 A1	26-01-1995
EP 0372427 A	13-06-1990	JP 1905530 C	24-02-1995
		JP 2151693 A	11-06-1990
		JP 6033415 B	02-05-1994
		EP 0372427 A2	13-06-1990
		SG 46194 A1	20-02-1998
		US 5538663 A	23-07-1996
US 3580853 A	25-05-1971	AT 310905 B	15-09-1973
		BE 721384 A	25-03-1969
		CH 531041 A	30-11-1972
		DE 1792618 A1	25-11-1971
		FR 1588952 A	16-03-1970
		GB 1195158 A	17-06-1970
		IT 1046452 B	30-06-1980
		NL 6813826 A	31-03-1969
		SE 353738 B	12-02-1973
		US 3723325 A	27-03-1973
		US 3753916 A	21-08-1973
		US 3761417 A	25-09-1973
		US 3761418 A	25-09-1973
WO 0056848 A	28-09-2000	AU 3923400 A	09-10-2000
		AU 3923500 A	09-10-2000
		WO 0056848 A1	28-09-2000
		WO 0056849 A1	28-09-2000

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)